

Clarifier suitable for clarifying beer of all types and origins

Publication number: DE19707332
Publication date: 1998-01-29
Inventor: ANNEMUELLER GEROLF PROF DR (DE); SCHNICK THOMAS (DE); ASMANN ECKHARD (DE); HIPPE LUTZ DR (DE)
Applicant: BAD KOESTRITZ CHEMIEWERK GMBH (DE)
Classification:
- **international:** **C12H1/044; C12H1/048; C12H1/00;** (IPC1-7): C12H1/048
- **European:** C12H1/04B
Application number: DE19971007332 19970212
Priority number(s): DE19971007332 19970212

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19707332

Universal beer clarifier consists of silica sol, comprising an anionic and a cationic silica sol in (1-6):1 ratio, which are first contacted with one another in the beer to be clarified. Also claimed is a method of clarifying beer with these silica sols.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Description of DE19707332

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention concerns a universally applicable means for clarifying of beer and a procedure for the treatment of beer.

In the beverage industry, particularly with the production of wine and fruit juices, Kieselsol was used for the first time 1940 as substitute for Tannin. Because of the general need of clarifying assistance in the beverage industry the Kieselsol was inserted for this purpose also in the brewing industries.

After RAIBLE et. aluminium (RAIBLE, K.; MOHR, U. - H.; BANTLEON, H.; HEINRICH, TH.: Monthly magazine for brewing science 36 (1983) 76-82, 113-119) can take place the employment from Kieselsol both during the spice treatment and in the beer (addition into the young beer with hoses/during the storage in the Umdrückprozess/in Lagerbier before the filtration). Here a anionisches Kieselsol in a quantity of approx. becomes. 10-50 g/hl the spice and/or. the beer in the respective technological stage of the beer production directly admitted. It comes to reciprocal effects with the contents materials of the respective liquid product, in whose consequence easements could be achieved during the clouding off separation and an improvement of the filtrate quality in individual applications.

The impact of the flint brine is based thereby on the release and influence of adsorption, coagulation and dye procedures in the available colloidal system. It comes to the precipitation of the added silicic acid, which makes its separation possible from the system, so that the purity requirement is kept.

Data to the detailed reaction mechanisms running off in each case are not well-known, whereby to the variety of the possible initial conditions (raw materials, technologies) and the complicated reciprocal effects deriving from it and colloid-chemical process, which can lead to completely different clarifying behavior in these systems, it is to be referred.

A substantial disadvantage consists of the fact that the employment of anionischem Kieselsol as a clarifying assistance in accordance with the existing state of the art, as in the DE OS 21 33 906 described in a multiplicity of applications not to success but even partly to the degradation of the clarifying behavior led. The proof that flint brine opposite silicagels, as in before-designated HP was maintained it is more favourable, could not be furnished in practice.

Accordingly the procedures for the treatment should be improved by beer with Kieselsol in accordance with DE-OS 21 33 906 and DE-OS 24 08 896 in the DE-OS 32 08 022 following the fruit juice and wine industry, as the brewing process should be arranged more effective. Due to the diversity of the chemical compositions of wine and beer these procedures did not lead likewise however to an effective application and to the universal employment. This is owed not least the fact that the described procedures of the addition are not realizable in the brewery. Hot filtering of the forming precipitation off as well as 16 hour leaving untouched of the spice are neither from technological, more micro-biologically still from economic regard justifiable.

Likewise the patent specification DE OS referred particularly to the clarifying behavior of beer places 32 31 240, those to the improvement of the filtration characteristics of the later beer the Kieselsol of the spice, the young beer or the vergorenen beer adds and then the entire spice and/or. the entire beer for the distance of the precipitation centrifuges, no solution type for the removal of problem turbidity, since with laboratory tests it was stated that by separating the cloudy materials from the Kieselsolniederschlag, removed from the beer, are again set free and so that again into the product to arrive.

Also in the DE-OS 33 04 437 suggested procedures for the improvement of the effectiveness of Kieselsol by additive of water-insoluble, feinstteiligen Adsorbentien is not suitable to arrange clarifying in such a way that a universal employment is possible with problem turbidity also, since the colloid-chemical composition of the beers in dependence of the assigned raw material qualities and the technological procedures is subject to strong fluctuations.

Therefore the employment of the clarifying procedures could not generally become generally accepted with Kieselsol in the brewing industries, although a need is present.

The invention is the basis the task to develop a means for clarifying from beer to which considers to the different initial conditions and raw material qualities in the different breweries and is successfully for clarifying problems practice-effectively applicable.

Further a procedure is to be developed for this.

This task is solved by a universally applicable means for clarifying of beer consisting of Kieselsol, which consists according to invention of two components, a anionischen and a kationischen Kieselsol, whereby the relationship of anionischem to kationischem Kieselsol 1: 1 to 6: 1 amounts to and contacting these only effected in the beer which can be clarified.

Preferably middle particle sizes of 3 Nm to 20 Nm exhibit the flint brine. It is particularly favorable, if middle particle sizes from 5 Nm to 10 Nm exhibit the flint brine.

The kationische Kieselsol is preferably Al₂O₃-modifiziert.

The procedure according to invention consists of the fact that one adds successively anionisches and kationisches Kieselsol to the beer which can be clarified, which binds existing cloudy components for predominantly proteinischer nature first and then by charge influence of the colloidal system precipitates and separates. This effected favourable-proves, by one the clarified beer either by Vorschiessenlassen of the Sedimentes from the storage tank and/or. by taking off over the sediment and the sediment of the hot excursion spice separates adds.

Favorable way anionische and kationische flint brine, related to the active substance content of 30%, in each case in quantities of 10 ml/hl to 100 ml/hl is admitted to the beer which can be clarified, whereby equivalence conditions of the Dosagemengen of anionischem to kationischem Kieselsol 1: 1 to 6: 1 amount to.

The response time of the Dosage of the anionischen up to the Dosage of the kationischen flint oil amounts to preferably 1 to 30 minutes.

It is surprising that with the clarifying means according to invention and the procedure practically with all assigned beer qualities a clear improvement of clarifying, which filter barness and colloidal stability were reached. While from the literature procedures of the

Kieselsolanwendung did not admit effect on a reduction of filtration-making more difficult beta - Glucanen from the treated beers reached, became with one strongly with beta - Glucanen loaded beer with the clarifying central and procedure according to invention surprisingly for the first time the reductions of this group of materials reached. Thus this procedure is universally applicable also regarding different beer qualities.

In this connection surprised it further that attempts, with which with the first Dosage the kationische and accordingly were added with the second Dosage the anionische Kieselsol thus a reversal of the sequence took place to the procedure according to invention, successfully did not run. The clarifying remained being partly and mostly worsened in the comparison to the zero-beer (the zero-beer in the delivered condition, dh., here took place no Kieselsolzusatz was left). Against it a Einstufendosage under exclusive use of kationischen flint oil, which was economically not justifiable however usually in the comparison with the procedure according to invention by a too high sedimentiertes cloudy volume (beer losses, supplied better results).

These comparisons show that the successful employment could be achieved the different beer places and qualities tested from flint brines to the beer clarifying with constantly only with application of the procedure according to invention. It was stated that for clarifying success likewise the quality of the used flint brine plays a role. Of the Solstruktur ago for the available purpose preference is to be given to the kleinteiligen brines.

With the quality of the used brine the way is, like the clarifying process of the beer runs off, to certain extent influenceable. Thus for example with the employment of largeore-hasty brine usually slower precipitations and a more compact cloudy volume are received, while with the employment of kleinteiliger brine the clarifying process runs off more rapidly and is better also the clarifying effect, however with a portion of kationischen flint oil over 15 ml/hl (related to 30% solid) a larger sediment volume. Considerably for the expiration of the clarifying process is however cooperating all relevant measured variables, whereby the output quality of the liquid product which can be clarified is for its part dependent, those from the manufacture conditions (raw materials, prescriptions, technology), probably nearly always the crucial clarifying parameter represents. With the procedure according to invention due to the combined employment by anionischen and kationischen flint brines, with equivalent quantitative proportions a mutual fast and compact Ausflocken is reached, so that a safe precipitation is realizable practically always. Because of the existing variation options regarding the different Kieselsolqualitäten can be better reacted also to cases of problem of clarifying by laboratory high-speed tests. These possibilities are likewise not given the technology with the classifying procedure in accordance with the existing conditions, since only with a anionischen Kieselsol it is worked which must be used in such quality that first once an acceptable precipitation comes at all to conditions. For the reaching of a good clarifying effect and in particular also an effective beautiful effect with beverages also their assigned Dosagemengen is, the quantitative proportion of anionisches to kationisches Sol as well as the response times important parameters of the clarifying and/or as a function of the qualitative and quantitative composition of the respective liquid product beside the Kieselsolqualitäten, which can be clarified. Beautiful process. The procedure according to invention is characterised by a broad variableness.

The clarifying means according to invention is added to that in such a way briefly Lagerbier with the a tank procedure with external cooling with the cooling before reaching storage temperature that in a first Dosage anionisches Kieselsol is admitted and in a second Dosage of deferred kationisches Kieselsol.

With the a tank procedure with coat cooling the clarifying means according to invention is added to the beer in such a way after the cooling and pulling the yeast that in a first Dosage anionisches Kieselsol is registered and in a second Dosage of deferred kationisches Kieselsol into the zylindrokönischen tank (ZKT) and mixed by means of CO₂-Begasung from downside.

The addition to Lagerbier with the two-tank procedure takes place in the kind that the clarifying means according to invention is added to the beer in such a way after reaching storage temperature that in a first Dosage anionisches Kieselsol in the storage tank is submitted and in a second Dosage of kationisches Kieselsol to the last remainder beer (approx. 1 hl) before that is admitted reprints into this storage tank.

From reasons of the efficiency further according to invention the developed cloudy before the clarifying filtration of the liquid product is to be separated from this. This is a crucial point, in order to be able to use the advantages of the procedure according to invention fully, since the available cloudy exhibits and as such the filtration substantially impair can a hydraulicgel-like character. If this flint oil cloudy mixture is not removed, it comes with the following Kieselgurfiltration to a reduction the porosity of the Kieselguranschwemmschicht and thus to a sharper filtration with reduced throughput. Therefore an in any case separate treatment of cloudy and the before-clarified liquid product is recommended.

The clarified beer becomes either by Vorscheinlassen of the Sedimentes from the ZKT - or by taking off over the sediment separated and the sediment of the hot excursion spice added. The Kieselsolagglomerate can be separated in such a way with hot-cloudily in the Whirlpool.

Example 1

In this example the attempts are combined into the beer treatment of the examples 1 to 5. For the individual examples become cooled camp cellar beers from different breweries in coolable and pressure tight sedimentation columns of 1500 mm height and 50 mm in diameter with a sample cock arranged in half height a commercial Kieselsol, z. B. manufactured after DE OS 24 08 896, as well as comparatively the clarifying means according to invention when filling into the columns added, in order to achieve a good mixing. The assigned Kieselsolmischungen according to invention (1: 1; 3: 1; 6: 1) always represents the relationship from anionischem to kationischem Kieselsol, whereby the respective quantitative proportions refer to a solid content of 30%. After 3 days retention time those are accomplished in the following described analyses. As comparison an untreated beer stored under same conditions in the sedimentation columns serves that in each case resembles load.

Analysis methods to the evaluation of colloidal stability and the filter barness

Alcohol cooling test (ACT) after CHAPON (cooling sensitivity)

Beer is cooled down in a cuvette under alcohol additive (to 6%) strongly (to -8 DEG C). In a fixed time (40 min) the screen end turbidity measures (EBC Formazin units)

Determination of the Tannoiden

The Tannoidgehalt of beer, spice, barley, malz and hop excerpt is determined by means of precipitation by Polyvinylpyrrolidon (PVP).

The protein-similar connection PVP deposits over H-bridges Tannoiden and forms with this unsolvable complexes, which leads to a turbidity. If one proportions the sample continuously PVP solution too, then the turbidity increases so long, until all Tannoidmoleküle at PVP is angelagert. Further metering of PVP leads again to a decrease of the turbidity. The quantity of PVP metered up to reaching the turbidity maximum is proportional the Tannoidgehalt. The Tannometer measures the developed turbidity as a function of the metered quantity of PVP and supplies as result the Tannoidgehalt to mg/l PVP, which can be printed out together with the turbidity curve.

Ammonium sulphate precipitation border (ASFG)

The solubility of certain proteinischer parliamentary groups in the beer is strongly lowered by addition of ammonium sulphate. It comes

starting from a certain Dosage of ammonium sulphate to an irreversible turbidity by the precipitation of the proteins.

The value, starting from which a clear increase of the turbidity arises, is determined as ammonium sulphate precipitation border in m/l 100 ml beer.

High precipitation borders mean a small portion of proteins, which affect the colloidal stability and filter barness of the beer negatively according to experience.

As result of measurement the ammonium sulphate precipitation border is indicated to sample in ml ammonium sulphate 100 ml.

Laboratory washing ashore filtration

If the filter barness of the beers with the membrane filter test, treated with flint brines, is judged by ESSER, then in each case a degradation of the filtration characteristics of the beers clarified with Kieselsol is detected. The cause for this are small flakes of the Kieselsolagglomerates, which like a film at glass surfaces deposits itself. These film-like agglomerates are drug along when sample pulling with the sinking fluid level and settle with the filtration on the diaphragm.

For this reason a precoat filtration must be accomplished for the determination of the influence of the Kieselsolklärung on the filtration characteristics of the beers, whereby the ESSER test is going by modified that one uses a supporting layer in place of a diaphragm, on which a Kieselguranschwemmung is applied.

In order a results as in line with standard usage for the evaluation as possible too received, washing ashore is selected as follows: 1. 0.3 g Grobgur

2. 0.3 g Mittलगur

3. 0.4 g Feingur.

As supporting layer a filter of paper serves (centralfar porous). Thus both with water and with beer the best reproducibility was received. The maximum standard deviation amounts to here 5 g filtrate 1 min related to a flow of 150 g sample 1 minute and a filter surface of 0,07 m² > 2>.

The maximally filterable beer quantity of Mmax will compute as follows (with t = INFINITY):

EMI8.1

The filtrate quantity of M1 is measured after 120 seconds. The measurement of the filtrate quantity of M2 takes place after 240 seconds.

Further for the evaluation of the filter barnesses of the beers the filtered quantity per time unit are intended and plotted.

Determination of the totalsoluble nitrogen

After brew-technical analysis methods, method collection of the Central European brew-technical analysis commission (MEBAK), Ban and II, Weihenstephan 1992.

Regulation the alpha - Glucane

After Annemüller, G.: Monthly review for brewing science 44, No. 2, 64-72,1991.

Determination of the beta - Glucane

After high-molecular beta Glucan (Fluorometri method), EBC Analytika, D 5615, supplement 1989.

In table 1 the standard deviations for the parameters of colloidal stability, determined after the filtration, are represented. These values are used during the estimate of the effect of the clarifying means.

< tb> < TABLE> Columns=2> TABLE 1: Reproducibility of the laboratory washing ashore filtration regarding the analysis methods for the determination of colloidal stability

< tb> Head Col 1: Analysis

< tb> Head Col 2: Standard deviation (6 filtrations)

< tb> ACT (EBC) < SEP> 3,5

< tb> Tannoide (mg/l) < SEP> 0,3

< tb> Turbidity (EBC) < SEP> 0,05

< tb> ASFG (ml/100 ml) < SEP> 0,4

< tb> < /TABLE> Beer A: German Pilsener from classical fermentation (finalfermented, unfiltriert, after 2 weeks storage with 0 DEG C)

Gesamtdosage 40 ml/hl related to 30% solid content

DIAGRAM 1: Filtration processes for example 1 (beer A)

Results after 3 days time of contact with 0 DEG C and 0,8 bar positive pressure

EMI10.1

As evident from the filtration processes in DIAGRAM 1, by the clarifying means generally better filter barnesses is reached opposite the untreated beer. Becomes by the clarifying means according to invention in the mixing proportion 1: 1 a clearly better filter barness as with the commercial reaches. This is confirmed by the computed maximum filterable beer quantities with t= INFINITY (TABLE 2).

Kältetrübungsbildner are reduced by the commercial Kieselsol and the clarifying means according to invention equally by nearly 40%, whereby in this case a relationship of the two components of 1: 1 is optimal.

The parliamentary group of the Tannoide is only weakly reduced against it.

TABLE 2: Results of analysis example 1 (beer A)

EMI11.1

Regarding the turbidity constantly by the clarifying means according to invention the best results are reached. Already the unfiltrierten beers are to be called after clarifying bright.

The advantage of the clarifying means according to invention becomes clearest, if one compares the results of the ammonium sulphate precipitation test. Here in each case up to 20% better values are reached as by the commercial Kieselsol.

The somewhat higher sediment volume does not fall regarding the excellent clarifying results proportionally seen important.

Example 2

Beer B: German Pilsener (finalfermented, unfiltriert, 1 day before the filtration pulled from the cone of the ZKT)

Gesamtdosage 20 ml/hl related to 30% solid content

TABLE 3: Results of analysis example 2

Results of the comparison attempt after 3 days time of contact with 0 DEG C and 0.8 bar positive pressure

EMI12.1

The results of analysis determined for example 2 confirm the statements met for example 1. By two applications of the clarifying means according to invention and the appropriate procedure for it the best filter barnesses is obtained also here (TABLE 3 and DIAGRAM 2).

The portion of the kationischen component may not exceed 30% the Gesamtdosage in this case however.

The cold decreases in value are not as clear against it as in the example 1. However consciously a sample was selected here, which was thus pulled from the so-called ?ump?, from the cone of the ZKT, and which is very strongly enriched with Trübungsbildnern and filtration-making more difficult connections.

All the more according to invention the Filtrierbarkeitsverbesserungen obtained with the clarifying means surprises 3 over over 100% with variant: 1, the small turbidity, the reduction of the Tannoide as well as the higher ammonium sulphate precipitation borders opposite the untreated beer and opposite the sample treated with the commercial Kieselsol.

An easy increase in the sediment volume opposite the commercial Sol is to be registered only with a portion of the kationischen component from over 30% to.

DIAGRAM 2: Filtration processes for example 2 (beer B)

EMI13.1

Example 3

Beer C: German Pilsener strongly loads Glucan 270 with beta - mg/l (finalfermented, unfiltriert, sample pulled on the filter intake) Gesamtdosage 50 ml/hl related to 30% solid content.

TABLE 4: Results of analysis example 3 (beer C)

Results of the comparison attempt after 3 days time of contact with 0 DEG C and 0.8 bar positive pressure

EMI14.1

In this example by the clarifying means according to invention opposite the untreated beer and the Filtrierbarkeitsverbesserungen reached with the commercial Kieselsol are considerable with more than 400% (TABLE 4 and DIAGRAM 3). On the other hand the analysis values of the alcohol cooling test and the Tannoide do not show so large differences.

Since it itself with beer C around strongly with beta - Glucanen loaded beer acts, and the filtration characteristics of a beer well-known-measured this group of materials to negatively affect can, a determination of this parliamentary group for clarifying the arisen phenomenon are accomplished. From the commercial flint brines it is well-known from the literature that they do not have influence on the group of materials specified above.

DIAGRAM 3: Filtration processes example 3 (BEER C)

EMI15.1

So is it nevertheless surprising that as in DIAGRAM 4 to see, by which clarifying means according to invention beta are removed - for Glucanverbindungen from the beer, with which also the above average good filter barnesses in this example can be explained. This fact underlines impressively the advantage of the clarifying means according to invention and the appropriate procedure for it opposite the commercial Kieselsol.

DIAGRAM 4: Influence of the tested clarifying means on the beta - Glucane

EMI15.2

The examples 1-3 show that by the clarifying central and procedure according to invention in the suitable mixing proportion clearly better results are reached as with the conventional commercial Kieselsol. The optimal relationship of the two components of the clarifying means according to invention is in the range 6 to each other: 1 to maximally 1: to determine 1 by preliminary tests.

In the DE-OS 32 31 240 it is recommended, by the Kieselsolbehandlung caused beer-shrank by the fact to recover that is minimized the sediment increased around the flint oil clouding off agglomerate by the fact that by Separation the formed Kieselsolagglomerat is again separated and the clear phase is again added to the product.

A goal of the following attempt is it to determine whether it is possible beer-shrank to minimize thereby.

Example 4 (case of problem)

Attempts for the separation of the Kieselsolniederschläge

In addition a beer (beer D becomes: German Pilsener; finalfermented, two weeks storage with 0 DEG C; unfiltriert) in 1 l-Bügelverschlussfla filled and the samples in a Dosage of 40 ml/hl commercial Kieselsol and/or. the clarifying means according to invention (3: 1) admitted. Around a good mixing the bottles will reach briefly vibrated. For sedimentation they are stored in the connection 3 days with 0 DEG C.

Except the sediment attempts become three layers of the beer from the upper (layer 1), that middle (layer 2) with that and the lower third (layer 3) of the bottle examines. The sediment is centrifuged and the projection is analyzed. The results are represented in TABLE 5 and 6.

TABLE 5: Results of the layer investigations (beer D) with commercial Kieselsol

EMI17.2

TABLE 6: Results of the layer investigations (beer D) with the clarifying means according to invention

EMI17.2

Both with the commercial Kieselsol, and with the clarifying means according to invention the effectiveness of the Kieselsolklärung shows the clearly higher cold values and Tannoidgehalte of the sediment projection compared with the layers. beta - Glucane arise against it in the projection after centrifugation proportionally smaller than in the other layers, since they are probably separated by centrifugation with. Is the content of beta - Glucanen in according to invention the sample treated with the clarifying means clearly smaller, which an explanation for the remarkably good filter barnesses according to invention of the beers treated with the clarifying means is. Interesting also the somewhat higher contents of alpha are - Glucan in the sediment. They are a further reference to the complex character of the turbidity in the beer.

The ASFG values in the layers, comparatively higher to the commercial Sol, as well as the lower value in the projection show likewise clearly the improved enrichment of the turbidity materials in the sediment by the employment of the clarifying means according to invention.

Since which have Trübungsbildner abzentrifugieren however from the sediment, after DE-OS separating Bierschwandes recommended is as shown 32 08 022 in the example, by separating and adding the projection to the beer a technologically not meaningful step already treated, since the Trübungsbildner and filtration-making more difficult material removed from the beer are again added to this or the next

beer load.

A practicable solution for the utilization of the Sedimentes is seen therein, the clarified beer either by a Vorscheissenlassen of the Sedimentes from the storage tank - and/or. to separate by taking off over the sediment and to add the sediment of the hot excursion spice. The Kieselolagglomerate can be separated in such a way with that hot-cloudily. At the same time thereby a clarifying of the spice is conceivable. Nevertheless the decrease of the sediment volume necessarily remains by smaller Dosagen with continuous clarifying effect.

As sample 150 l pan full spice of a large brewery served citizens of Berlin. This spice was divided and cooked in each case 90 min. The hop gift took place 10 min after beginning of cook. After cooking partial spice was added the sediments from clarifying of 50 l Lagerbier (Dosage 40 ml/hl). After the Whirlpool the cloudy volumes were measured. Both the employing spices, and the beers made of it were analyzed.

TABLE 7: Analysis values Ansteilwürze
EMI18.1

TABLE 8: Analysis values unfiltrierte beers
EMI19.2

DIAGRAM 5: Filtration processes example 4
EMI19.3

TABLE 9: Analysis values filtered beers
EMI19.3

The available results document that the addition of the Sedimentes rich at flint oil clouding off agglomerates does not exhibit disadvantages to the hot excursion spice except an easily increased cloudy volume. With all examined parameters even easy improvements become visible. The utilization of the Sedimentes by addition to the hot excursion spice and the separation of the Kieselolniederschläges with that hot-cloudily is thereby a practicable solution, which furnishes even easy improvements regarding the colloidal stability of the beer concerned.



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Claims of DE19707332

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Universally applicable means for clarifying of beer, consisting of Kieselsool, by the fact characterized that it consists of two components, a anionischen and a kationischen Kieselsool, whereby the relationship of anionischem to kationischem Kieselsool 1: 1 to 6: 1 amounts to and contacting these only effected in the beer which can be clarified.
2. Universally applicable means according to requirement 1, by the fact characterized that middle particle sizes of 3 Nm to 20 Nm exhibit the flint brine.
3. Universally applicable means according to requirement 1 and 2, by the fact characterized that middle particle sizes from 5 Nm to 10 Nm exhibit the flint brine.
4. Universally applicable means according to requirement 1 to 3, by the fact characterized that the kationische Kieselsool Al₂O₃-modifiziert is.
5. Verfahren for clarifying of beer marked by Kieselsool, by the fact that one adds first anionisches and then Kieselsool kationisches in the distance of at least one minute to the beer which can be clarified and separates the precipitated cloudy components, whereby equivalence conditions of the Dosagemengen of anionischem to kationischem Kieselsool 1: 1 to 6: 1 amount to.
6. Procedure according to requirement 5, by the fact characterized that the anionischen and kationischen flint brine, related to which active substance content of 30%, in each case in quantities of 10 ml/hl to 100 ml/hl is admitted to the beer which can be clarified.
7. Procedure according to requirement 5 and 6, by the fact characterized that the response times of the Dosage of the anionischen up to the Dosage of the kationischen flint oil 1 minute until 30 minutes amount to.
8. Procedure according to requirement by the fact 5 characterized that the clarified beer is separated either by a Vorscheissenlassen of the Sedimentes from the storage tank or by taking off over the sediment and the sediment of the hot excursion spice is added.



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 07 332 C 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 12 H 1/048

②① Aktenzeichen: 197 07 332.8-41
②② Anmeldetag: 12. 2. 97
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 1. 98

DE 197 07 332 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, 07586 Bad Köstritz,
DE

⑦② **Erfinder:**

Annemüller, Gerolf, Prof. Dr., 10319 Berlin, DE;
Schnick, Thomas, 10407 Berlin, DE; Aßmann,
Eckhard, 07549 Gera, DE; Hippe, Lutz, Dr., 07586 Bad
Köstritz, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:**

DE 32 08 022 C1
DE 33 04 437 A1
DE 32 31 240 A1
DE 24 08 896 A1
DE-OS 21 33 906

⑤④ **Universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier und Verfahren dazu**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein neues und universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier, bestehend aus zwei Komponenten, einem anionischen und einem kationischen Kieselöl, das im Gegensatz zu handelsüblichen Kieselölen unabhängig von der kolloidchemischen Zusammensetzung der zu klärenden Biere deutliche Verbesserungen der Filtrierbarkeit und der kolloidalen Stabilität erreicht, und das dabei sogar filtrationerscherende Stoffgruppen aus dem Bier entfernt, die durch bisher bekannte Klärmittel nicht entfernt werden.

Erfindungsgemäß werden die beiden Komponenten dem Bier kurz nacheinander so zugesetzt, daß eine Vermischung und ein von der Zusammensetzung des Bieres unabhängiges und sicheres gegenseitiges Ausflocken der beiden Komponenten erreicht wird.

Das sich bildende Agglomerat bindet Trubstoffe und filtrationerscherende Stoffe, so daß diese Verbindungen nach der Sedimentation gemeinsam mit dem Agglomerat abgetrennt werden können, wodurch nahezu blanke, kolloidal stabile und sehr gut filtrierbare Biere erhalten werden.

DE 197 07 332 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier und ein Verfahren zur Behandlung von Bier.

In der Getränkeindustrie, vor allem bei der Herstellung von Wein- und Fruchtsäften, wurde Kieselsole erstmalig 1940 als Ersatzstoff für Tannin eingesetzt. Wegen des allgemeinen Bedarfes an Klärhilfen in der Getränkeindustrie wurde das Kieselsole zu diesem Zweck auch in der Brauindustrie eingeführt.

Nach RAIBLE et. al. (RAIBLE, K.; MOHR, U.-H.; BANTLEON, H.; HEINRICH, TH.: Monatszeitschrift für Brauwissenschaft 36 (1983) 76—82, 113—119) kann der Einsatz von Kieselsole sowohl bei der Würzebehandlung als auch im Bier selbst (Zugabe in das Jungbier beim Schlauchen/während der Lagerung im Umdruckprozeß/in das Lagerbier vor der Filtration) erfolgen. Hierbei wird ein anionisches Kieselsole in einer Menge von ca. 10—50 g/hl der Würze bzw. dem Bier in der jeweiligen technologischen Stufe der Bierherstellung direkt zugegeben. Es kommt zu Wechselwirkungen mit den Inhaltsstoffen des jeweiligen Flüssigproduktes, in deren Folge Erleichterungen bei der Trubstoffabtrennung als auch eine Verbesserung der Filtratqualität in einzelnen Anwendungsfällen erreicht werden konnten.

Die Wirkungsweise der Kieselsole beruht dabei auf der Auslösung und Beeinflussung von Adsorptions-, Koagulations- und Agglomerationsvorgängen in dem vorliegenden kolloidalen System. Dabei kommt es zur Ausfällung der zugesetzten Kieselsäure, die ihre Abtrennung aus dem System ermöglicht, so daß das Reinheitsgebot eingehalten wird.

Angaben zu den jeweils ablaufenden detaillierten Reaktionsmechanismen sind nicht bekannt, wobei auf die Vielfalt der möglichen Ausgangsbedingungen (Rohstoffe, Technologien) und der sich daraus ableitenden komplizierten Wechselwirkungen und kolloidchemischen Prozesse, die zu völlig unterschiedlichen Klärverhalten in diesen Systemen führen können, hinzuweisen ist.

Ein wesentlicher Nachteil besteht darin, daß der Einsatz von anionischem Kieselsole als Klärhilfe gemäß dem vorhandenen Stand der Technik, wie in der DE-OS 21 33 906 beschrieben, in einer Vielzahl von Anwendungsfällen nicht zum Erfolg sondern sogar teilweise zur Verschlechterung des Klärverhaltens führte. Der Nachweis, daß Kieselsole gegenüber Kieselgelen, wie in vorbenannter PS behauptet wurde, vorteilhafter sind, konnte in der Praxis nicht erbracht werden.

Demgemäß sollten in der DE-OS 32 08 022 in Anlehnung an die Fruchtsaft- und Weinindustrie die Verfahren zur Behandlung von Bier mit Kieselsole gemäß DE-OS 21 33 906 und DE-OS 24 08 896 verbessert werden, indem der Brauprozess wirksamer gestaltet werden sollte. Aufgrund der Verschiedenartigkeit der chemischen Zusammensetzungen von Wein und Bier führten diese Verfahren jedoch ebenfalls nicht zu einer wirksamen Anwendung und zum universellen Einsatz. Dies ist nicht zuletzt der Tatsache geschuldet, daß die beschriebenen Verfahren der Zugabe in der Brauerei nicht realisierbar sind. Ein heißes Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlages sowie ein 16 stündiges Stehenlassen der Würze sind weder aus technologischer, mikrobiologischer noch aus ökonomischer Hinsicht vertretbar.

Ebenso stellt die speziell auf das Klärverhalten von Bier bezogene Patentschrift DE-OS 32 31 240, die zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des späteren Bieres das Kieselsole der Würze, dem Jungbier oder dem vergorenen Bier zufügt und dann die gesamte Würze bzw. das gesamte Bier zur Entfernung des Niederschlages zentrifugiert, keine Lösungsmöglichkeit zur Beseitigung von Problemtrübungen dar, da bei Laboruntersuchungen festgestellt wurde, daß durch Separieren die aus dem Bier entfernten Trubstoffe aus dem Kieselsole Niederschlag wieder freigesetzt werden und damit wieder in das Produkt gelangen.

Auch das in der DE-OS 33 04 437 vorgeschlagene Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit von Kieselsole durch Zusatz von wasserunlöslichen, feinstteiligen Adsorbentien ist nicht geeignet, die Klärung so zu gestalten, daß ein universeller Einsatz auch bei Problemtrübungen möglich ist, da die kolloidchemische Zusammensetzung der Biere in Abhängigkeit der eingesetzten Rohstoffqualitäten und der technologischen Verfahren starken Schwankungen unterliegt.

Deshalb konnte sich der Einsatz der Klärverfahren mit Kieselsole generell in der Brauindustrie nicht durchsetzen, obgleich ein Bedarf vorhanden ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Mittel zur Klärung von Bier zu entwickeln, das den unterschiedlichen Ausgangsbedingungen und Rohstoffqualitäten in den verschiedenen Brauereien Rechnung trägt und erfolgreich bei Klärproblemen praxiswirksam einsetzbar ist.

Weiterhin soll ein Verfahren hierzu entwickelt werden.

Diese Aufgabe wird durch ein universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier bestehend aus Kieselsole gelöst, das erfindungsgemäß aus zwei Komponenten, einem anionischen und einem kationischen Kieselsole besteht, wobei das Verhältnis von anionischem zu kationischem Kieselsole 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt und ein Kontaktieren dieser erst im zu klärenden Bier erfolgt.

Vorzugsweise weisen die Kieselsole mittlere Teilchengrößen von 3 nm bis 20 nm auf. Besonders günstig ist es, wenn die Kieselsole mittlere Teilchengrößen von 5 nm bis 10 nm aufweisen.

Das kationische Kieselsole ist vorzugsweise Al_2O_3 -modifiziert.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß man nacheinander anionisches und kationisches Kieselsole dem zu klärenden Bier zusetzt, die vorhandenen Trubbestandteile vorwiegend proteinischer Natur zunächst bindet und dann durch Ladungsbeeinflussung des kolloidalen Systems ausfällt und abtrennt. Dies erfolgt vorteilhafterweise, indem man das geklärte Bier entweder durch Vorscheßenlassen des Sedimentes aus dem Lagertank bzw. durch ein Abziehen über dem Sediment abtrennt und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zusetzt.

Günstigerweise werden anionische und kationische Kieselsole, bezogen auf den Wirkstoffgehalt von 30%, jeweils in Mengen von 10 ml/hl bis 100 ml/hl dem zu klärenden Bier zugegeben, wobei die Äquivalenzverhältnisse der Dosagemengen von anionischem zu kationischem Kieselsole 1 : 1 bis 6 : 1 betragen.

Die Reaktionszeit von der Dosage des anionischen bis zur Dosage des kationischen Kieselols beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Minuten.

Es ist überraschend, daß mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel und dem Verfahren praktisch bei allen eingesetzten Bierqualitäten eine deutliche Verbesserung der Klärung, der Filtrierbarkeit und der kolloidalen Stabilität erreicht wurden. Während die aus der Literatur bekannten Verfahren der Kieselolanwendung keine Wirkung auf eine Reduzierung von filtrationserschwerenden β -Glucanen aus den behandelten Bieren erreichten, wurden bei einem stark mit β -Glucanen belasteten Bier mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel- und Verfahren überraschenderweise erstmals Abnahmen dieser Stoffgruppe erreicht. Somit ist dieses Verfahren auch in Bezug auf unterschiedliche Bierqualitäten universell einsetzbar.

In diesem Zusammenhang überraschte es weiterhin, daß Versuche, bei denen mit der ersten Dosage das kationische und entsprechend mit der zweiten Dosage das anionische Kieselol zugesetzt wurde, also eine Umkehr der Reihenfolge zum erfindungsgemäßen Verfahren erfolgte, nicht erfolgreich verliefen. Die Klärungen blieben teilweise stecken und verschlechterten sich meistens im Vergleich zum Nullbier (Das Nullbier wurde im angelieferten Zustand belassen, dh., hier erfolgte kein Kieselolzusatz). Bessere Ergebnisse lieferte dagegen eine Einstufendosage unter alleiniger Verwendung kationischen Kieselols, die aber in der Regel im Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch ein zu hohes sedimentiertes Trubvolumen (Bierverluste) wirtschaftlich nicht vertretbar war.

Diese Vergleiche zeigen, daß der erfolgreiche Einsatz von Kieselolen zur Bierklärung bei den verschiedenen getesteten Biersorten und Qualitäten durchgängig nur bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erreicht werden konnte. Dabei wurde festgestellt, daß für den Klärerfolg ebenfalls die Qualität der verwendeten Kieselsole eine Rolle spielt. Von der Solstruktur her ist für den vorliegenden Zweck den kleinteiligen Solen der Vorzug zu geben.

Mit der Qualität der verwendeten Sole ist die Art und Weise, wie der Klärprozeß des Bieres abläuft, in gewissem Umfang beeinflussbar. So werden beispielsweise beim Einsatz größerteiliger Sole in der Regel langsamere Fällungen und ein kompakteres Trubvolumen erhalten, während beim Einsatz kleinteiliger Sole der Klärprozeß rascher abläuft und auch die Klärwirkung besser ist, jedoch bei einem Anteil kationischen Kieselols über 15 ml/hl (bezogen auf 30% Feststoff) ein größeres Sedimentvolumen erhalten wird. Maßgeblich für den Ablauf des Klärprozesses ist aber das Zusammenwirken aller diesbezüglichen Einflußgrößen, wobei die Ausgangsqualität des zu klärenden Flüssigproduktes, die ihrerseits abhängig ist von den Herstellungsbedingungen (Rohstoffe, Rezepturen, Technologie), wohl fast immer den entscheidenden Klärparameter darstellt. Es wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgrund des kombinierten Einsatzes von anionischen und kationischen Kieselolen, bei äquivalenten Mengenverhältnissen ein gegenseitiges schnelles und kompaktes Ausflocken erreicht, so daß praktisch immer eine sichere Fällung realisierbar ist. Wegen der vorhandenen Variationsmöglichkeiten im Hinblick auf die unterschiedlichen Kieselolqualitäten kann auch auf Problemfälle der Klärung durch Laborschnelltests besser reagiert werden. Diese Möglichkeiten sind beim Einstufenverfahren gemäß dem vorhandenen Stand der Technik ebenfalls nicht gegeben, da nur mit einem anionischen Kieselol gearbeitet wird, welches in solcher Qualität eingesetzt werden muß, daß zuerst einmal eine akzeptable Fällung überhaupt zu Stande kommt. Zur Erreichung einer guten Klärwirkung und insbesondere auch eines wirksamen Schönungs-effektes bei Getränken sind in Abhängigkeit von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des jeweiligen zu klärenden Flüssigproduktes neben den Kieselolqualitäten auch ihre eingesetzten Dosagemengen, das Mengenverhältnis anionisches zu kationisches Sol sowie die Reaktionszeiten wichtige Parameter des Klär- bzw. Schönungsprozesses. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine breite Variierbarkeit aus.

Das erfindungsgemäße Klärmittel wird dem Lagerbier beim Eintankverfahren mit externer Kühlung beim Abkühlen kurz vor dem Erreichen der Lagertemperatur so zugesetzt, daß in einer ersten Dosage anionisches Kieselol und in einer zweiten Dosage zeitversetzt kationisches Kieselol zugegeben wird.

Beim Eintankverfahren mit Mantelkühlung wird das erfindungsgemäße Klärmittel dem Bier nach dem Abkühlen und dem Ziehen der Hefe so zugesetzt, daß in einer ersten Dosage anionisches Kieselol und in einer zweiten Dosage zeitversetzt kationisches Kieselol in den zylindrokonuschen Tank (ZKT) eingetragen und mittels CO_2 -Begasung von unten vermischt wird.

Die Zugabe zum Lagerbier beim Zweitankverfahren erfolgt in der Art, daß das erfindungsgemäße Klärmittel dem Bier nach dem Erreichen der Lagertemperatur so zugesetzt wird, daß in einer ersten Dosage anionisches Kieselol im Lagertank vorgelegt wird und in einer zweiten Dosage kationisches Kieselol dem letzten Rest Bier (ca. 1 hl) vor dem Umdrücken in diesen Lagertank zugegeben wird.

Aus Gründen der Effizienz ist weiterhin erfindungsgemäß der entstandene Trub vor der Klärfiltration des Flüssigproduktes von diesem abzutrennen. Dieses ist ein entscheidender Punkt, um die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens voll nutzen zu können, da der vorliegende Trub hydrogelartigen Charakter aufweist und als solcher die Filtration erheblich beeinträchtigen kann. Wird dieses Kieselol-Trubgemisch nicht entfernt, kommt es bei der nachfolgenden Kieselgurfiltration zu einer Reduzierung der Porosität der Kieselguran-schwemmschicht und somit zu einer schärferen Filtration mit reduziertem Durchsatz. Daher ist auf jeden Fall eine getrennte Behandlung von Trub und dem vorgeklärten Flüssigprodukt anzuraten.

Das geklärte Bier wird entweder durch Vorscheißenlassen des Sedimentes aus dem ZKT — oder durch ein Abziehen über dem Sediment abgetrennt und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zugesetzt. Die Kieselolagglomerate können so mit dem Heißtrub im Whirlpool abgetrennt werden.

Beispiel 1

In diesem Beispiel sind die Versuche zur Bierbehandlung der Beispiele 1 bis 5 zusammengefaßt. Für die einzelnen Beispiele werden gekühlten Lagerkellerbieren aus verschiedenen Brauereien in kühlbaren und druck-

ichten Sedimentationssäulen von 1500 mm Höhe und 50 mm Durchmesser mit einem in halber Höhe angeordnetem Probehahn ein handelsübliches Kieselöl, z. B. hergestellt nach DE-OS 24 08 896, sowie vergleichsweise das erfindungsgemäße Klärmittel beim Einfüllen in die Säulen zugesetzt, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die eingesetzten erfindungsgemäßen Kieselölmischungen (1 : 1; 3 : 1; 6 : 1) stellen immer das Verhältnis von anionischem zu kationischem Kieselöl dar, wobei sich die jeweiligen Mengenverhältnisse auf einen Feststoffgehalt von 30% beziehen. Nach 3 Tagen Verweilzeit werden die nachfolgend beschriebene Analysen durchgeführt. Als Vergleich dient ein unbehandeltes, unter gleichen Bedingungen in den Sedimentationssäulen gelagertes Bier der jeweils gleichen Charge.

Analysenmethoden zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität und der Filtrierbarkeit

Alkohol-Kälte-Test (AKT) nach CHAPON (Kälteempfindlichkeit)

Bier wird in einer Küvette unter Alkoholzusatz (bis 6%) stark abgekühlt (bis -8°C). Die sich in einer festgelegten Zeit (40 min) bildende Trübung wird gemessen (EBC-Formazin-Einheiten)

Bestimmung der Tanninoide

Der Tannoidgehalt von Bier, Würze, Gerste-, Malz- und Hopfenauszug wird mittels Fällung durch Polyvinylpyrrolidon (PVP) bestimmt.

Die eiweißähnliche Verbindung PVP lagert über H-Brücken Tanninoide an und bildet mit diesen unlösliche Komplexe, was zu einer Trübung führt. Dosierte man der Probe kontinuierlich PVP—Lösung zu, so nimmt die Trübung so lange zu, bis alle Tannoidmoleküle an PVP angelagert sind. Ein weiteres Zudosieren von PVP führt wieder zu einem Rückgang der Trübung. Die bis zum Erreichen des Trübungsmaximums zudosierte Menge PVP ist dem Tannoidgehalt proportional. Das Tannometer mißt die entstandene Trübung in Abhängigkeit von der zudosierten Menge PVP und liefert als Ergebnis den Tannoidgehalt in mg/l PVP, der zusammen mit der Trübungskurve ausgedruckt werden kann.

Ammonium-Sulfat-Fällungsgrenze (ASFG)

Durch Zugabe von Ammoniumsulfat wird die Löslichkeit bestimmter proteinischer Fraktionen im Bier stark herabgesetzt. Es kommt ab einer bestimmten Dosage Ammoniumsulfates zu einer irreversiblen Trübung durch die Ausfällung der Proteine.

Der Wert, ab dem eine deutliche Zunahme der Trübung auftritt, wird als Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze in ml/100 ml Bier bestimmt.

Hohe Fällungsgrenzen bedeuten einen geringen Anteil an Proteinen, die erfahrungsgemäß die kolloidale Stabilität und Filtrierbarkeit des Bieres negativ beeinflussen.

Als Meßergebnis wird die Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze in ml Ammoniumsulfat/100 ml Probe angegeben.

Laboranschwemmfiltration

Wird die Filtrierbarkeit der mit Kieselölen behandelten Biere mit dem Membranfiltertest nach ESSER beurteilt, so wird in jedem Fall eine Verschlechterung der Filtrationseigenschaften der mit Kieselöl geklärten Biere detektiert. Die Ursache hierfür sind kleine Flocken des Kieselölagglomerates, die sich wie ein Film an Glasoberflächen anlagern. Diese filmartigen Agglomerate werden beim Probeziehen mit dem sinkenden Flüssigkeitsspiegel mitgerissen und lagern sich bei der Filtration auf der Membran ab.

Aus diesem Grunde muß zur Bestimmung des Einflusses der Kieselölsklärung auf die Filtrationseigenschaften der Biere eine Anschwemmschichtenfiltration durchgeführt werden, wobei der ESSER-Test dahingehend modifiziert wird, daß man anstelle einer Membran eine Stützschiicht verwendet, auf die eine Kieselguranschwemmung aufgebracht wird.

Um möglichst praxisnahe Ergebnisse für die Auswertung zu erhalten, wird die Anschwemmung wie folgt gewählt:

1. 0,3 g Grobgur
2. 0,3 g Mittulgur
3. 0,4 g Feingur.

Als Stützschiicht dient ein Rundfilter aus Papier (mittelweitporig). Damit wurde sowohl bei Wasser als auch bei Bier die beste Reproduzierbarkeit erhalten. Die maximale Standardabweichung beträgt hier 5 g Filtrat 1 min bezogen auf einen Durchfluß von 150 g Probe 1 Minute und eine Filterfläche von $0,07\text{ m}^2$.

Die maximal filtrierbare Biermenge M_{\max} wird wie folgt berechnet (bei $t = \infty$):

$$M_{\max} = \frac{120 \times M_1}{240 \times \frac{M_1}{M_2} - 120} \quad [\text{g}]$$

Die Filtratmenge M_1 wird nach 120 Sekunden gemessen. Die Messung der Filtratmenge M_2 erfolgt nach 240 Sekunden.

Weiterhin werden zur Beurteilung der Filtrierbarkeiten der Biere die filtrierte Menge pro Zeiteinheit bestimmt und grafisch dargestellt.

Bestimmung des Gesamtlöslichen Stickstoffs

Nach Brautechnische Analysenmethoden, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Band I und II, Weihenstephan 1992.

Bestimmung der α -Glucane

Nach Annemüller, G.: Monatsschrift für Brauwissenschaft 44, Nr. 2, 64—72, 1991.

Bestimmung der β -Glucane

Nach Hochmolekulares Beta-Glucan (Fluorometrische Methode), EBC Analytika, D 5615, Nachtrag 1989. In Tabelle 1 sind die nach der Filtration ermittelten Standardabweichungen für die Parameter der kolloidalen Stabilität dargestellt. Diese Werte werden bei der Einschätzung der Wirkung der Klärmittel verwendet.

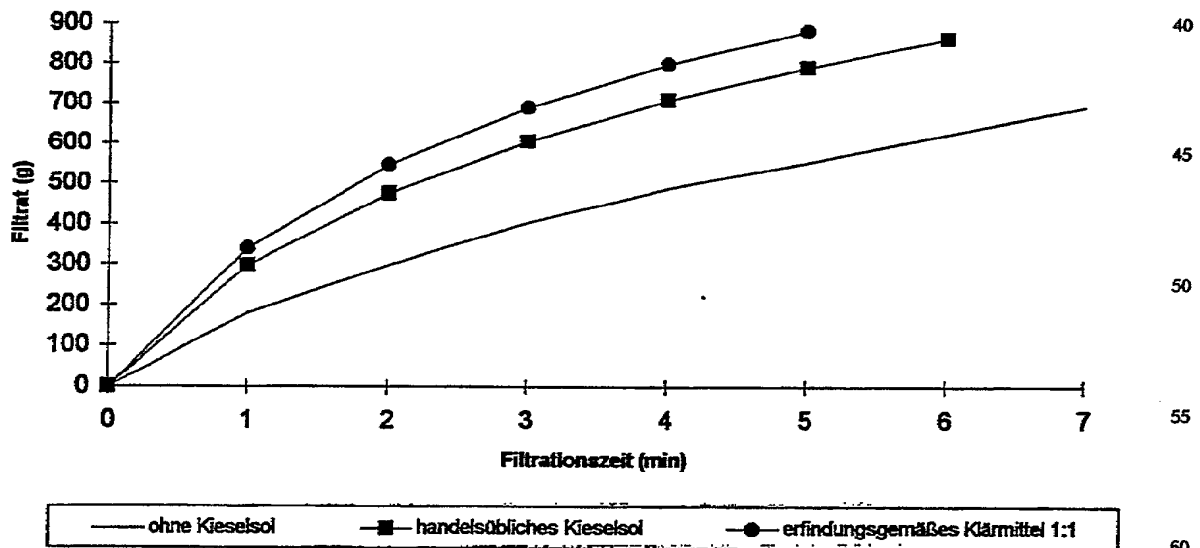
TABELLE 1: Reproduzierbarkeit der Laboranschwemmfiltration hinsichtlich der Analysenmethoden zur Bestimmung der kolloidalen Stabilität

Analyse	Standardabweichung (6 Filtrationen)
AKT (EBC)	3,5
Tannine (mg/l)	0,3
Trübung (EBC)	0,05
ASFG (ml/100 ml)	0,4

Bier A: Deutsches Pilsener aus klassischer Gärung (endvergoren, unfiltriert, nach 2 Wochen Lagerung bei 0°C) Gesamtdosage 40 ml/hl bezogen auf 30% Feststoffgehalt

DIAGRAMM 1: Filtrationsverläufe zu Beispiel 1 (Bier A)

Ergebnisse nach 3 Tagen Kontaktzeit bei 0°C und 0.8 bar Überdruck



Wie aus den Filtrationsverläufen in DIAGRAMM 1 ersichtlich, werden durch die Klärmittel generell bessere Filtrierbarkeiten gegenüber dem unbehandelten Bier erreicht. Dabei wird durch das erfindungsgemäße Klärmittel im Mischungsverhältnis 1 : 1 eine deutlich bessere Filtrierbarkeit als beim handelsüblichen erreicht. Dies wird durch die berechneten maximalen filtrierbaren Biermengen bei $t = \infty$ (TABELLE 2) bestätigt.

Kältetrübungsbildner werden von dem handelsüblichen Kieselöl und dem erfindungsgemäßen Klärmittel gleichermaßen um fast 40% reduziert, wobei in diesem Fall ein Verhältnis der beiden Komponenten von 1 : 1

optimal ist.

Die Fraktion der Tannine wird dagegen nur schwach reduziert.

TABELLE 2: Analysenergebnisse Beispiel 1 (Bier A)

		ohne Kieselsoi	handelsübl. Kieselsoi	erfindungsgem. Klärmittel 1:1
	Filtrierbarkeit (M_{max} in g)	1331,40	1382,83	1468,73
	Trübung 25°C (EBC)			
	Unfiltrat	7,8	4,2	2,4
	Filtrat	1,8	1,2	0,9
	Alkohol-Kälte-Test (EBC)			
	Unfiltrat	89,1	55	54,6
	Filtrat	81,1	51,3	52,8
	Tannine (mg/l)			
	Unfiltrat	28	26	26
	Filtrat	27,5	25	25,8
	Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)			
	Unfiltrat	7,3	8	9,4
	Filtrat	8,9	8,8	10,3
	Sedimenthöhe (cm)	0,5	1	2

Hinsichtlich der Trübung werden durchgängig durch das erfindungsgemäße Klärmittel die besten Ergebnisse erreicht. Bereits die unfiltrierten Biere sind nach der Klärung als blank zu bezeichnen.

Am deutlichsten wird der Vorteil des erfindungsgemäßen Klärmittels, wenn man die Ergebnisse des Ammoniumsulfat-Fällungs-Testes vergleicht. Hier werden in jedem Fall bis zu 20% bessere Werte als durch das handelsübliche Kieselsoi erreicht.

Das etwas höhere Sedimentvolumen fällt im Hinblick auf die ausgezeichneten Klärergebnisse prozentual gesehen nicht ins Gewicht.

Beispiel 2

Bier B: Deutsches Pilsener (endvergoren, unfiltriert, 1 Tag vor der Filtration aus dem Konus des ZKT gezogen)
Gesamtdosis 20 ml/hl bezogen auf 30% Feststoffgehalt

TABELLE 3: Analysenergebnisse Beispiel 2

Ergebnisse des Vergleichsversuches nach 3 Tagen Kontaktzeit bei 0°C und 0,8 bar Überdruck

		ohne Kieselso	handelsübliches Kieselso	erfindungsgem. Klärmittel 3:1	erfindungsgem. Klärmittel 6:1
Filterierbarkeit (M_{max} in g)		1121,00	1445,20	2337,45	1764,46
Trübung 25°C (EBC)	Unfiltrat	5,8	3,1	3,4	3,4
	Filtrat	2,1	1,7	1,2	1,9
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	Unfiltrat	128	99,8	98,4	94,6
	Filtrat	115	88,8	96,2	86,5
Tannine (mg/l)	Unfiltrat	29	27,5	28,5	28
	Filtrat	26,8	26	26,6	24,6
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	Unfiltrat	6,8	8,3	8,9	9,4
	Filtrat	8,8	8,9	9,9	10,1
Sedimenthöhe (cm)		0,5	1	1	1

Die für Beispiel 2 ermittelten Analysenergebnisse bestätigen die zu Beispiel 1 getroffenen Aussagen. Auch hier werden durch zwei Anwendungen des erfindungsgemäßen Klärmittels und des entsprechenden Verfahrens dazu die besten Filterierbarkeiten erzielt (TABELLE 3 und DIAGRAMM 2).

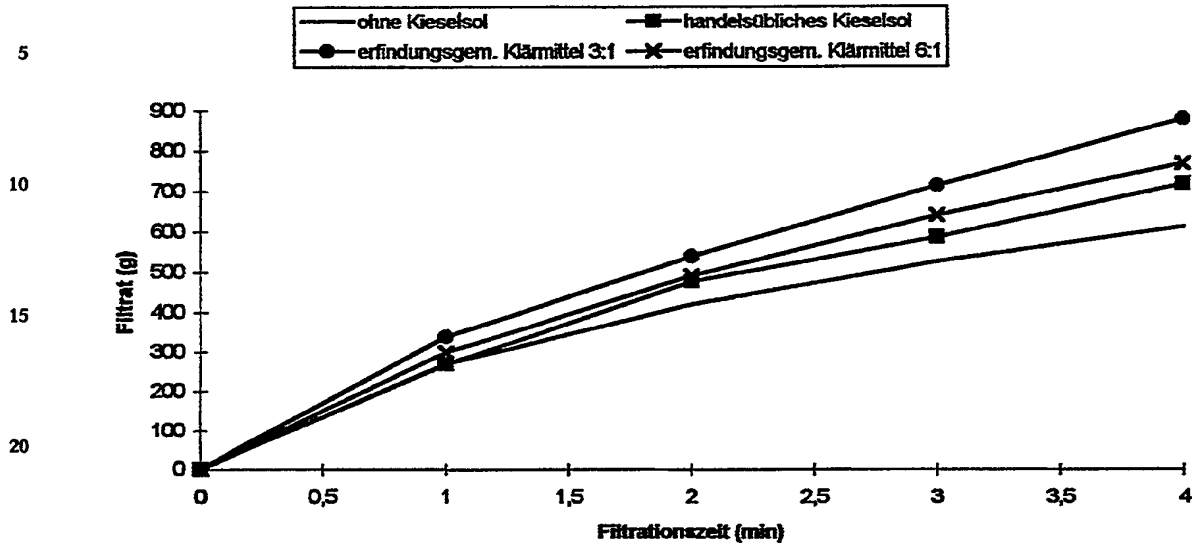
Der Anteil der kationischen Komponente darf in diesem Fall allerdings 30% der Gesamtdosage nicht überschreiten.

Die Kaltwertabnahmen sind dagegen nicht so deutlich wie im Beispiel 1. Allerdings wurde hier bewußt eine Probe gewählt, die aus dem sogenannten "Sumpf", also aus dem Konus des ZKT gezogen wurde, und die sehr stark mit Trübungsbildnern und filtrationerschwappenden Verbindungen angereichert ist.

Umso mehr überraschen die mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel erzielten Filterierbarkeitsverbesserungen um über 100% bei Variante 3 : 1, die geringen Trübungen, die Reduzierung der Tannine sowie die höheren Ammoniumsulfat-Fällungsgrenzen gegenüber dem unbehandelten Bier und gegenüber der mit dem handelsüblichen Kieselso behandelten Probe.

Eine leichte Zunahme im Sedimentvolumen gegenüber dem handelsüblichen Sol ist nur bei einem Anteil der kationischen Komponente von über 30% zu verzeichnen.

DIAGRAMM 2: Filtrationsverläufe zu Beispiel 2 (Bier B)



Beispiel 3

Bier C: Deutsches Pilsener stark belastet mit β -Glucan 270 mg/l (endvergoren, unfiltriert, Probe am Filtereinlauf gezogen)
Gesamtdosage 50 ml/hl bezogen auf 30% Feststoffgehalt.

TABELLE 4: Analysenergebnisse Beispiel 3 (Bier C)

Ergebnisse des Vergleichsversuches nach 3 Tagen Kontaktzeit bei 0°C und 0,8 bar Überdruck

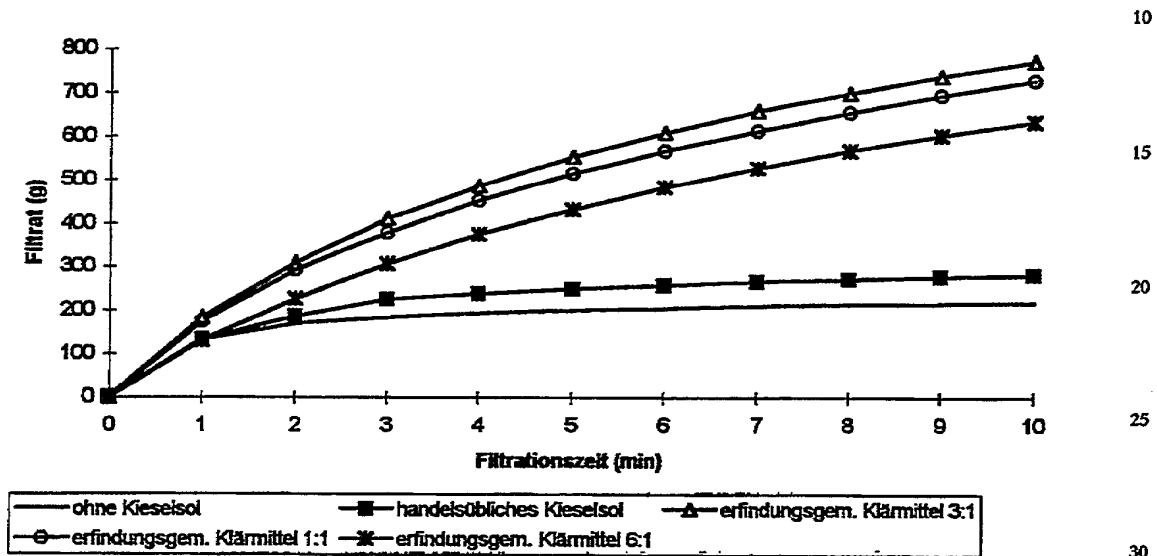
		ohne Kieselöl	handelsübliches Kieselöl	erfindungsgem. Klärmittel 3:1	erfindungsgem. Klärmittel 1:1	erfindungsgem. Klärmittel 6:1
Filtrierbarkeit (M_{max} in g)		227	319	1153	1035	1075
Trübung 25°C (EBC)	Unfiltrat	11,4	9,3	2,8	3,6	2,1
	Filtrat	1,8	0,9	1,2	1,2	0,8
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	Unfiltrat	92	68	62	71	78
	Filtrat	69	51,5	49	51	57
Tannine (mg/l)	Unfiltrat	40	36	27,5	26	28
	Filtrat	34	25,5	26	26	25
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	Unfiltrat	8,1	7,8	9,4	9,4	9,5
	Filtrat	8,6	8,9	9,8	10,1	10,1
Sedimenthöhe (cm)		1	2,5	1	2	1

Die in diesem Beispiel durch das erfindungsgemäße Klärmittel gegenüber dem unbehandelten Bier und dem mit dem handelsüblichen Kieselöl erreichten Filtrierbarkeitsverbesserungen sind mit mehr als 400% beachtlich

(TABELLE 4 und DIAGRAMM 3). Dagegen zeigen die Analysenwerte des Alkohol-Kälte-Testes und der Tannine keine so großen Unterschiede.

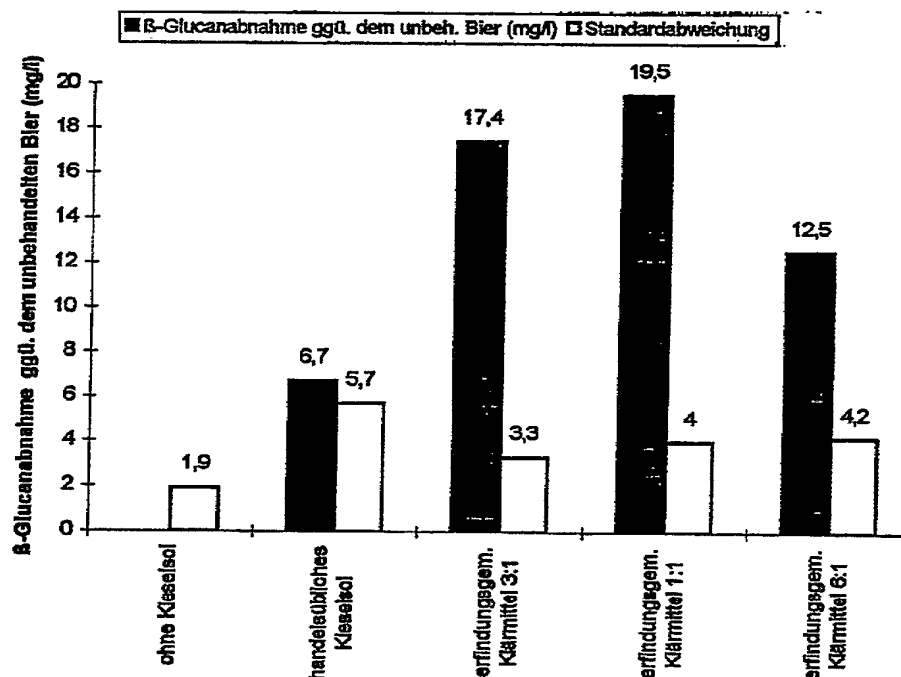
Da es sich bei Bier C um ein stark mit β -Glucanen belastetes Bier handelt, und diese Stoffgruppe bekanntermaßen die Filtrationseigenschaften eines Bieres negativ beeinflussen kann, wird eine Bestimmung dieser Fraktion zur Klärung des aufgetretenen Phänomens durchgeführt. Von den handelsüblichen Kieselolen ist aus der Literatur bekannt, daß sie auf die oben genannte Stoffgruppe keinen Einfluß haben.

DIAGRAMM 3: Filtrationsverläufe Beispiel 3 (BIER C)



So ist es doch überraschend, daß wie in DIAGRAMM 4 zu sehen, durch das erfindungsgemäße Klärmittel β -Glucanverbindungen aus dem Bier entfernt werden, womit auch die überdurchschnittlich guten Filtrierbarkeiten in diesem Beispiel erklärt werden können. Dieser Fakt unterstreicht eindrucksvoll den Vorteil des erfindungsgemäßen Klärmittels und des entsprechenden Verfahrens dazu gegenüber dem handelsüblichen Kieselöl.

DIAGRAMM 4: Einfluß der getesteten Klärmittel auf die β -Glucane



Die Beispiele 1—3 zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Klärmittel- und Verfahren im geeigneten Mischungsverhältnis deutlich bessere Ergebnisse als mit dem herkömmlichen handelsüblichen Kieselisol erreicht werden. Das optimale Verhältnis der beiden Komponenten des erfindungsgemäßen Klärmittels zueinander ist im Bereich 6 : 1 bis maximal 1 : 1 durch Vorversuche zu ermitteln.

In der DE-OS 32 31 240 wird empfohlen, den durch die Kieselisolbehandlung verursachten Bierschwand dadurch zurückzugewinnen, daß das um das Kieselisol-Trubstoffagglomerat vermehrte Sediment dadurch minimiert wird, daß durch Separation das gebildete Kieselisolagglomerat wieder abgetrennt und die Klarphase dem Produkt wieder zugesetzt wird.

Ziel des folgenden Versuches ist es, festzustellen, ob es möglich ist, den Bierschwand dadurch zu minimieren.

Beispiel 4 (Problemfall)

Versuche zur Abtrennung des Kieselisoliniederschlages

Dazu wird ein Bier (Bier D: Deutsches Pilsener; endvergoren, zwei Wochen Lagerung bei 0° C; unfiltriert) in 1 l-Bügelverschlußflaschen gefüllt und den Proben in einer Dosage von 40 ml/hl handelsübliches Kieselisol bzw. das erfindungsgemäße Klärmittel (3 : 1) zugegeben. Um eine gute Durchmischung zu erreichen werden die Flaschen kurz geschüttelt. Zur Sedimentation werden sie im Anschluß 3 Tage bei 0° C gelagert.

Außer dem Sediment werden bei dem Versuche drei Schichten des Bieres aus dem oberen (Schicht 1), dem mittleren (Schicht 2) und dem unteren Drittel (Schicht 3) der Flasche untersucht. Das Sediment wird zentrifugiert und der Überstand analysiert. Die Ergebnisse sind in TABELLE 5 und 6 dargestellt.

TABELLE 5: Ergebnisse der Schichtenuntersuchungen (Bier D) mit handelsüblichen Kieselisol

Schicht	Kaltwert [EBC]	Tannoiide [mg/l]	ASFG [ml/100ml]	β -Gluc. [mg/l]	α -Gluc. D452	α -Gluc D565
1	54	31	9,2	202	85	12
2	63	32	9,3	206	76	13
3	57	32	9,1	205	64	9
Überstand des Sedimentes	137	89	8,5	180	81	13

TABELLE 6: Ergebnisse der Schichtenuntersuchungen (Bier D) mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel

Schicht	Kaltwert [EBC]	Tannoiide [mg/l]	ASFG [ml/100ml]	β -Gluc. [mg/l]	α -Gluc. D452	α -Gluc D565
1	52	29	10,5	182	64	8
2	57,5	30	10,3	184	61	8
3	58	31	10,4	188	74	7
Überstand des Sedimentes	143	90	7,9	128	105	8

Die deutlich höheren Kaltwerte und Tannoidgehalte des Sedimentüberstandes im Vergleich zu den Schichten zeigt sowohl beim handelsüblichen Kieselisol, als auch beim erfindungsgemäßen Klärmittel die Wirksamkeit der Kieselisolkärung. β -Glucane treten dagegen im Überstand nach dem Zentrifugieren prozentual geringer auf als in den anderen Schichten, da sie wahrscheinlich durch das Zentrifugieren mit abgetrennt werden. Dabei ist der Gehalt an β -Glucanen in der mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel behandelten Probe deutlich geringer, was eine Erklärung für die auffallend guten Filtrierbarkeiten der mit dem erfindungsgemäßen Klärmittel behandelten Biere ist. Interessant sind auch die etwas höheren Gehalte an α -Glucan im Sediment. Sie sind ein weiterer Hinweis auf den komplexen Charakter der Trübungen im Bier.

Die vergleichsweise zum handelsüblichen Sol höheren ASFG-Werte in den Schichten sowie der niedrigere Wert im Überstand zeigen ebenfalls deutlich die verbesserte Anreicherung der Trübungsstoffe im Sediment durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Klärmittels.

Da sich, wie im Beispiel gezeigt, die Trübungsbildner jedoch vom Sediment abzentrifugieren lassen, ist das nach DE-OS 32 08 022 empfohlene Abtrennen des Bierschwandes durch Separieren und das Zusetzen des Überstandes zum bereits behandelten Bier ein technologisch nicht sinnvoller Schritt, da die aus dem Bier entfernten Trübungsbildner und filtrationserschwerenden Stoffe diesem oder der nächsten Biercharge wieder zugesetzt werden.

Eine praktikable Lösung zur Verwertung des Sedimentes wird darin gesehen, das geklärte Bier entweder durch ein Vorschießenlassen des Sedimentes aus dem Lagertank — bzw. durch ein Abziehen über dem Sediment abzutrennen und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zuzusetzen. Die Kieselsolagglomerate können so mit dem Heißtrub abgetrennt werden. Gleichzeitig ist dadurch eine Klärung der Würze denkbar. Trotzdem bleibt die Verringerung des Sedimentvolumens durch geringere Dosagen bei gleichbleibendem Kläreffekt notwendig.

Als Probe dienten 150 l Pfannevollwürze einer Berliner Großbrauerei. Diese Würze wurde geteilt und jeweils 90 min gekocht. Die Hopfengabe erfolgte 10 min nach Kochbeginn. Nach dem Kochen wurde der einen Teilwürze Sediment aus der Klärung von 50 l Lagerbier (Dosage 40 ml/hl) zugesetzt. Nach dem Whirlpool wurden die Trubvolumina gemessen. Sowohl die Anstellwürzen, als auch die daraus hergestellten Biere wurden analysiert.

TABELLE 7: Analysenwerte Anstellwürze

	ohne Zugabe des Sedimentes	mit Zugabe des Sedimentes
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	14	13,2
Tannine (mg/l)	49	46
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	9,3	12,1
Trubvolumen (%)	8	13

TABELLE 8: Analysenwerte unfiltrierte Biere

	ohne Zugabe des Sedimentes	mit Zugabe des Sedimentes
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	104	96
Tannine (mg/l)	26,1	25
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	8,3	8,3
Filtrierbarkeit (M_{\max} in g)	1121	1182

DIAGRAMM 5: Filtrationsverläufe Beispiel 4

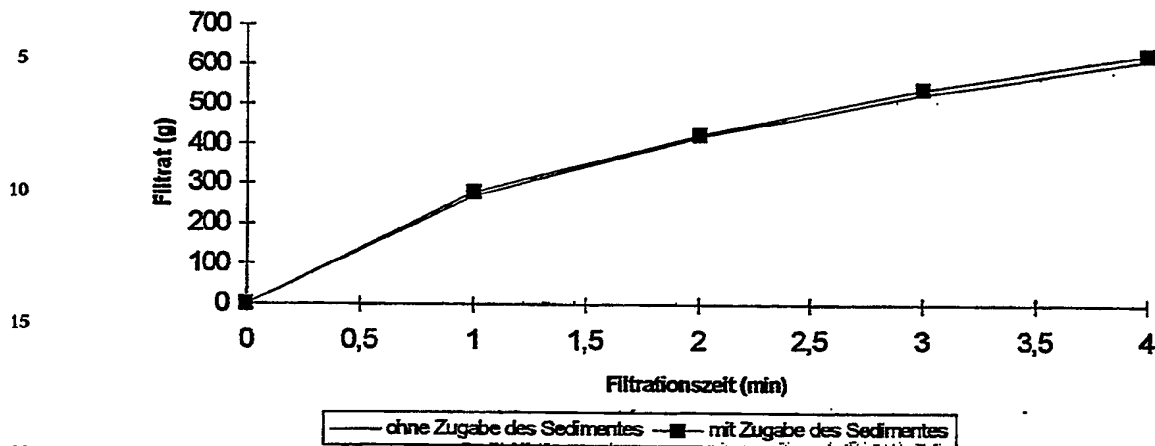


TABELLE 9: Analysenwerte filtrierte Biere

	ohne Zugabe des Sedimentes	mit Zugabe des Sedimentes
Alkohol-Kälte-Test (EBC)	89	79
Tannine (mg/l)	25,5	25,1
Ammoniumsulfat-Fällungsgrenze (ml/100 ml)	8,6	8,9

Die vorliegenden Ergebnisse dokumentieren, daß die Zugabe des an Kieselol-Trubstoffagglomeraten reichen Sedimentes zur heißen Ausschlagwürze außer einem leicht erhöhten Trubvolumen keine Nachteile aufweist. Bei allen untersuchten Parametern werden sogar leichte Verbesserungen sichtbar. Die Verwertung des Sedimentes durch Zugabe zur heißen Ausschlagwürze und die Abtrennung des Kieselolniederschlages mit dem Heißtrub ist damit eine praktikable Lösung, die sogar leichte Verbesserungen hinsichtlich der kolloidalen Stabilität des betreffenden Bieres erbringt.

Patentansprüche

1. Universell einsetzbares Mittel zur Klärung von Bier, bestehend aus Kieselol, dadurch gekennzeichnet, daß es aus zwei Komponenten, einem anionischen und einem kationischen Kieselol besteht, wobei das Verhältnis von anionischem zu kationischem Kieselol 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt und ein Kontaktieren dieser erst im zu klärenden Bier erfolgt.
2. Universell einsetzbares Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselole mittlere Teilchengrößen von 3 nm bis 20 nm aufweisen.
3. Universell einsetzbares Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselole mittlere Teilchengrößen von 5 nm bis 10 nm aufweisen.
4. Universell einsetzbares Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Kieselol Al_2O_3 -modifiziert ist.
5. Verfahren zur Klärung von Bier mit Kieselol, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst anionisches und dann im Abstand von mindestens einer Minute kationisches Kieselol dem zu klärenden Bier zusetzt und die ausgefällten Trubbestandteile abtrennt, wobei die Äquivalenzverhältnisse der Dosagemengen von anionischem zu kationischem Kieselol 1 : 1 bis 6 : 1 betragen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen und kationischen Kieselole, bezogen auf den Wirkstoffgehalt von 30%, jeweils in Mengen von 10 ml/hl bis 100 ml/hl dem zu klärenden Bier zugegeben werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeiten von der Dosage des anionischen bis zur Dosage des kationischen Kieselols 1 Minute bis 30 Minuten betragen.
8. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das geklärte Bier entweder durch ein Vorschiebenlassen des Sedimentes aus dem Lagertank oder durch ein Abziehen über dem Sediment abgetrennt und das Sediment der heißen Ausschlagwürze zugesetzt wird.